

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11077366 A**

(43) Date of publication of application: **23.03.99**

(51) Int. Cl

**B23K 35/26**

(21) Application number: **10169937**

(22) Date of filing: **17.06.98**

(30) Priority: **16.07.97 JP 09191391**

(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **YAMASHITA MITSUO  
TADA SHINJI  
SHIOKAWA KUNIO**

(54) **SOLDER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide tin-silver Sn-Ag series solder having excellent strength, furthermore thermally stable and moreover good in joinability by improving a tin-silver Sn-Ag alloy.

**SOLUTION:** This alloy has a compsn. essentially consisting of tin and contg., by weight, 1.0 to 4.0% silver, 22.0% copper, 21.0% nickel and 21.0% phosphorus. Or, it may have a compsn. essentially consisting of tin and contg. 1.0 to 4.0% silver, 22.0% copper, 21.0% nickel and 20.1% germanium. When Cu is added, Cu enters into a solid solution in Sn to improve the strength and heat resistance of the alloy without deteriorating its wettability. When Ni is added, the thermal stability of the alloy increases since the melting temp. of Ni is high. Moreover, when Ni is added, its crystal structure is refined, or Ni-Sn compds. are formed to improve its

strength and thermal fatigue characteristics. When P and Ge are added, thin oxidized coating is formed at the time of melting the solder to suppress the oxidation of solder components such as Sn.

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-77366

(43)公開日 平成11年 (1999) 3月23日

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B 2 3 K 35/26

識別記号

3 1 0

F I

B 2 3 K 35/26

3 1 0

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-169937  
(22)出願日 平成10年 (1998) 6月17日  
(31)優先権主張番号 特願平9-191391  
(32)優先日 平9 (1997) 7月16日  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005234  
富士電機株式会社  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
(72)発明者 山下 満男  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社 社内  
(72)発明者 多田 慎司  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社 社内  
(72)発明者 塩川 国夫  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社 社内  
(74)代理人 弁理士 篠部 正治

(54)【発明の名称】 はんだ合金

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 スズ-銀Sn-Ag 合金を改良して、優れた強度を有するとともに熱的に安定であり、接合性も良好なスズ-銀Sn-Ag 系はんだ合金を提供する。

【解決手段】 スズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、リンを0.2重量%以下含有する。また、スズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、ゲルマニウムを0.1重量%以下含有してもよい。Cuを添加すると、CuはSn中に固溶し、ぬれ性を損なうことなく合金の強度と耐熱性が向上する。Niを添加するとNiの溶融温度が高いために合金の熱的安定性が増す。またNiを添加すると結晶組織が微細化し、あるいはNi-Sn化合物が生成して強度や熱疲労特性が向上する。PおよびGeを添加するとはんだ溶融時に薄い酸化皮膜を形成し、Snなどのはんだ成分の酸化が抑制される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下含有することを特徴とする「はんだ合金」。

【請求項2】スズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、リンを0.2重量%以下含有することを特徴とする「はんだ合金」。

【請求項3】スズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、ゲルマニウムを0.1重量%以下含有することを特徴とする「はんだ合金」。

【請求項4】スズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、リンを0.2重量%以下、ゲルマニウムを0.1重量%以下含有することを特徴とする「はんだ合金」。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は電子機器における金属接合において使用される「はんだ合金」に係り、特に鉛を含有しないで公害のない「はんだ合金」に関する。

【0002】

【従来の技術】はんだ接合を行う際には「はんだ合金」の接合性、耐食性が良好であることが必要であり、さらに「はんだ合金」はその熱疲労強度が高い上に所望の接合温度を有し、また環境上の配慮から鉛を含有しないことが望まれる。半導体装置のチップはパワー通電時に熱が発生すること、チップの金属導体を接合する「はんだ接合部」は面接合であることのためにチップのはんだ接合部には大きな熱ひずぎが発生し、はんだ接合部を構成する「はんだ合金」は過酷な使用環境下に置かれるので、「はんだ合金」は熱疲労強度の高いことが必要である。

【0003】従来の「はんだ合金」としては、スズ-鉛Sn-Pb合金、スズ-アンチモンSn-Sb合金、スズ-銀Sn-Ag合金があげられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】スズ-鉛Sn-Pb合金は、引張り強度が低く、延性に富むため、発生ひずみ量が大きく疲労強度が低い。そのために下記に記述するように耐熱性が低い点と合わせ熱疲労強度が低い。スズ-鉛Sn-Pb合金は183℃を共晶温度とする合金であり、Pbの増加により溶融温度を183℃から300℃付近まで上げることができるが、液相温度と固相温度(183℃)間の固液共存領域が広がる上に、共晶温度が183℃であるので、耐熱性が低く比較的低温域で材質劣化が生じやすいという問題がある。さらに「はんだ合金」として、Pbを含有するので対環境性の点で望ましくない。スズ-鉛Sn-Pb合金に代わる「はんだ合金」でPbを含有せず且つ耐熱性の高い「はんだ合金」としては、溶融温度232-24

5℃を有するスズ-アンチモンSn-Sb合金、あるいは共晶温度221℃を有するスズ-銀Sn-Ag合金が広く知られている。

【0005】スズ-アンチモンSn-Sb合金は、スズ-鉛Sn-Pb合金より強度が比較的高く優れている。Sn-Sb合金は、Sb 8.5重量%、温度245℃に包晶点を有しており、Sbは通常8重量%以下で使用される。溶融はSnの溶融温度232℃と包晶温度245℃の間で生じるので固液共存領域が狭く、耐熱性も良好であり、Sb量を増加することにより強度的に優れたものが得られる。しかしながらSn-Sb合金は、Sb量を多くすると加工性が悪くなり、さらに「はんだ接合」時のめれ性が低くなるという問題がある。

【0006】スズ-銀Sn-Ag合金は、共晶温度221℃を有し、熱疲労特性が良好であるが、実用的観点からさらに熱疲労特性の改善が望まれる上に、溶融時にSnの酸化による接合性の悪化や被接合金属によるはんだ接合部への材質的影響などの問題があった。この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、スズ-銀Sn-Ag合金を改良して、優れた強度を有するとともに熱的に安定であり、接合性も良好なスズ-銀Sn-Ag系「はんだ合金」を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の目的は第一の発明によればスズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下含有することにより達成される。第二の発明によればスズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、リンを0.2重量%以下含有することにより達成される。

【0008】第三の発明によればスズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、ゲルマニウムを0.1重量%以下含有することにより達成される。第四の発明によればスズを主成分とし、銀を1.0～4.0重量%、銅を2.0重量%以下、ニッケルを1.0重量%以下、リンを0.2重量%以下、ゲルマニウムを0.1重量%以下含有することにより達成される。

【0009】この発明のスズ-銀Sn-Ag合金はCu、Niを添加して耐熱性、熱疲労強度を向上させる。またP、Geを添加することによりSnの酸化を抑え接合性を改善する。SnにAgを添加すると合金の耐熱性、疲労強度、めれ性が向上する。Agは結晶粒界に高濃度に存在し、結晶粒界の移動を抑えるため合金の疲労強度が向上する。さらにAgは溶融温度が980℃であるため合金の耐熱性が良くなるため熱疲労強度が向上する。Sn-Ag合金は、Ag 3.5重量%、温度221℃に共晶点を有する。Agの添加量が3.5重量%を越えると液相温度が高くなり、接合温度をめれ性確保のためにも高くする必要があり、さらに固液共存領域が大きくなる。Ag添加量が3重量%と、6重量

%含有する合金では強度は同レベルである。

【0010】Cuを添加すると、CuはSn中に固溶し、ぬれ性を損なうことなく合金の強度と耐熱性が向上する。接合金属がCuの場合には、接合金属からCuが「はんだ合金」へ溶出することを抑制する。Cuを3重量%以上添加すると、溶融温度（液相温度）が急激に上昇する。また特開平5-50286号公報にはこの場合に金属間化合物(Cu<sub>3</sub>Sn)の形成量が多くなり、熱疲労特性が損なわれることが指摘されている。本発明では金属間化合物の過多形成による疲労強度低下を防ぐために0.1～2.0重量%の範囲で実施した。

【0011】Niを添加するとNiの溶融温度が高い（1450℃）ために合金の熱的安定性が増す。またNiを添加すると結晶組織が微細化し、あるいはNi-Sn化合物が生成して強度や熱疲労特性が向上する。またCu基板を接合する際には、接合強度を低下させる要因となる金属間化合物(Cu<sub>3</sub>Sn)の生成を抑制する。Ni量が5重量%以上になると、合金溶製が困難となり、またはんだ接合時に粘度が大きくなり広がり性が低下する。圧延加工性を良くするためNi量を1.0重量%以下の範囲について実施した。

【0012】PおよびGeを添加するとはんだ溶融時に薄い酸化皮膜を形成し、Snなどのはんだ成分の酸化が抑制される。添加量が過多であると、P、Geによる酸化皮膜が

厚くなりすぎて接合性に悪影響を及ぼす。本発明では0.05-0.20重量%の添加量で実施した。Sn-Ag合金に、Cu、Ni、P、Geを上記に示した添加量加えると強度、接合性の良好な「はんだ合金」が得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】「はんだ合金」はSn、Ag、Cu、Ni、Ge、Sn-P母合金の各原料を電気炉中で溶解して調製することができる。Sn-P母合金はSnとPを予め溶製したものが用いられる。各原料は純度99.99重量%以上のものが使用される。Snは主成分である。Agは1.0～4.0重量%、Cuは2.0重量%以下、Niは1.0重量%以下の量が添加される。Ag、Cu、Niの他にPもしくはGeまたはPとGeの両者が添加される。Pの添加量は0.2重量%以下であり、Geの添加量は0.1重量%以下である。

【0014】

【実施例】得られた「はんだ合金」の引張試験を室温で行った。ぬれ性はメニスコグラフ法でフラックス（RMAタイプ）を使用して測定した。引張り強さ、破断伸び、ぬれ力、はんだ溶解時の酸化膜の形成状況が表1に示される。表1において△は酸化膜の形成が顕著であり、○は少なく、◎は極少であること示す。

【0015】

【表1】

Ag	Cu	Ni	P	Ge	Sn	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ぬれ力 (mN)	酸化膜
3.5	-	-	-	-	残	4.7	25	1.60	△
3.5	0.5	-	-	-	残	4.8	28	1.60	△
4.0	0.5	-	-	-	残	5.4	28	1.60	△
3.5	0.5	-	-	0.05	残	5.5	28	1.60	○
3.5	1.0	-	-	-	残	6.1	20	1.60	△
3.5	-	0.2	-	0.05	残	6.1	30	1.65	○
3.5	0.5	0.1	-	-	残	5.7	27	1.70	△
4.0	0.5	0.1	-	-	残	5.7	26	1.65	△
3.5	0.5	0.07	0.05	-	残	5.1	25	1.60	●
3.5	0.5	0.1	-	0.05	残	6.1	25	1.75	○
4.0	0.5	0.1	-	0.05	残	6.3	25	1.75	○
3.5	0.5	0.2	-	-	残	5.7	19	1.60	△
3.5	2.0	0.2	-	-	残	6.9	17	1.70	△
3.5	0.5	0.2	0.05	-	残	4.8	33	1.60	●
3.5	0.5	0.1	0.1	-	残	5.6	17	1.60	●
3.5	0.5	0.2	0.2	-	残	6.6	17	1.75	●
3.5	0.5	0.2	-	0.05	残	6.8	19	1.70	○
3.5	0.5	0.2	-	0.10	残	6.9	25	1.70	○
3.0	1.0	0.5	-	-	残	5.8	21	1.70	△
3.5	1.0	1.0	-	-	残	5.9	18	1.70	△
6.0	0.5	-	-	-	残	5.3	23	1.60	△
6.0	0.5	0.5	-	-	残	6.3	13	1.75	△

Agの添加量を増加すると強度が向上する。Agを4.0 重量%添加することにより強度は増加するか6 重量%に増加してもほぼ同レベルである。Agは溶融温度を大きく低下しないで、ぬれ性を改善するのに有効な添加元素であるが、4.0 重量%を越えると、溶融温度が上昇し作業温度を高くする必要が生じ、固液共存温度域が広がる。従って強度を向上させ、ぬれ性を改善させる適切なAgの添加量は1.0-4.0 重量%である。

【0016】CuとNiの添加によりぬれ性の向上が認められる。実施例の引張り強度ではAgの添加により十分強化されているため明瞭な増加はもたらししていないが、熱的安定性に寄与する。Pを0.05-0.2 重量%添加することにより、はんだ溶融時に液面上に形成される酸化膜は極めてわずかである。Cu, Niの添加効果もあり、ぬれ性も安定した良好な結果が得られている。Pの添加は、ディップはんだ付けなどの場合に酸化皮膜の形成が抑えられて良好な接合性が得られるが、板などの接合時にも接合性が改善される。

【0017】Geを0.05-0.1 重量%添加することにより、はんだ溶融時に液面上に酸化膜の形成は明瞭に低減し、さらに引張り強度の向上が得られた。良好なぬれ性も得られている。Geの添加は、Pの添加と同様に、ディ

ップ、板いずれに対しても効果があり強度も向上する。またGeはPに比べて酸化による消費速度が小さいので、安定したSn酸化抑制効果が得られる。

【0018】P, Geの添加は、Snの酸化を抑制するので、「はんだ接合」時ばかりでなく、「はんだ合金」を作製する時にも表面酸化の少ない良質な「はんだ合金」をもたらす。例えば「はんだ合金」粉末をクリームハンダ用に作製する際に球形に作製することが望ましいが、球形を得るためには表面の酸化を極力抑え、表面張力のみで形状を支配することが必要である。P, Geの添加は球形粒を作製する上でも効果がある。

【0019】このようにしてSn-Ag合金にCuとNiさらにPもしくはGeまたはPとGeの両者を添加することにより、強度に優れ、耐熱性を有し、ぬれ性が向上するとともに接合性の良好な「はんだ合金」が得られた。Pに比較し、Geは酸化速度が安定しており、低い添加量でも効果を持続する。

【0020】

【発明の効果】この発明によればSnにAgを1.0~4.0 重量%、Cuを2.0 重量%以下、Niを1.0 重量%以下添加し、さらに0.2 重量%以下のPもしくは0.1 重量%以下のGeまたは0.2 重量%以下のPと0.1 重量%以下のGeの両者

を添加するので熱疲労強度と接合性の良好な「はんだ合金」が得られる。またこの「はんだ合金」はPbを含まな

いので公害のない「はんだ合金」である。